Zur Kenntnis des Rutheniums.

Inaugural-Dissertation

zur

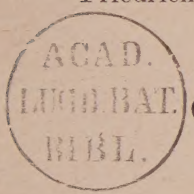
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Georg Adolf Leuchs

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 1909.

Erlangen 1909.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

47

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät in Erlangen.

Referent: Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Professor Dr. A. Luchs.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. A. Gutbier, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das Interesse, das er meinen Studien stets entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Im Jahre 1905 haben A. Gutbier und F. Ransohoff[1]) eine Arbeit über die Oxyde des Rutheniums veröffentlicht. Die Mitteilung entsprach einem dringenden Bedürfnis, denn Männer, deren Namen in der Geschichte der Chemie einen hervorragenden Platz einnehmen (Berzelius, Claus, Debray sowie Deville nnd Joly), kamen hinsichtlich so mancher Verbindungen und Eigenschaften des Rutheniums auf Grund ihrer Untersuchungen zu ganz verschiedenen Resultaten.

Die Ursache hierfür mag einerseits darin liegen, dass die älteren Forscher mit unreinem Material gearbeitet haben, andererseits jedoch durch die enorm grossen Schwierigkeiten bedingt sein, die sich dem Chemiker beim Arbeiten gerade mit diesem Metall in den Weg stellen. Nennt doch selbst Claus[2]) diese Untersuchungen „zeitraubend, schwierig, höchst langweilig und nicht ohne Gefahr für die Gesundheit“ und fährt dann wörtlich fort: „Diese Schwierigkeit liegt einerseits in der sehr mühevollen Reindarstellung der Metalle, andererseits in der Analyse der dargestellten Verbindungen. Diese muss, nachdem man nach den Haupteigenschaften eine Analysiermethode vorgezeichnet hat, erst auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden und bei dieser Prüfung, welche nicht selten ein negatives Resultat gibt, wird die

1) Z. anorg. Chem. **45**, (1905) 243.
2) J. prakt. Chem. **79**, (1860) 480.

mühevoll erhaltene Verbindung zerstört und muss von neuem dargestellt werden."

Wir werden später öfters Gelegenheit haben, auf diese Übelstände hinzuweisen.

Obwohl nun die Arbeit Ransohoffs's, der sicherlich reines Material verwandte, in vieler Hinsicht eine eingehende und erschöpfende genannt werden kann, so bedürfen doch so manche Punkte noch genauerer Untersuchung. Überdies ist aus obenangeführten Gründen eine möglichst oft wiederholte Nachprüfung der Resultate durchaus am Platze. So war es denn für Herrn Prof. Dr. A. Gutbier, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, wünschenswert, die Oxyde des Rutheniums nochmals einer genauen Bearbeitung unterziehen zu lassen, erstens um etwaige Bestätigung der Ergebnisse Ransohoffs's, die meist in direktem Gegensatz zu den Resultaten obengenannter Forscher stehen, und denen sich Ransohoff krankheitshalber nicht in der gewünschten Weise widmen konnte, zu erhalten, zweitens jedoch um dem Rutheniumdioxyd, das als Analysenmaterial für eine anzustellende Atomgewichtsbestimmung in Aussicht genommen war, eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Ergebnisse haben die gestellte Aufgabe vollkommen gerechtfertigt. Besonders betr. der bisher unaufgeklärten Reaktionen glauben wir eine Deutung der sich so widersprechenden Resultate von Claus, den französischen Chemikern und Ransohoff gefunden zu haben.

Wir analysierten die einzelnen Verbindungen von mehreren Gesichtspunkten aus; auch haben wir nicht verabsäumt, das Material in möglichst verschiedener Weise darzustellen. Abgesehen davon können wir ein

so zahlreiches Analysenmaterial geltend machen, dass über die Konstitution der meisten Verbindungen für uns kein Zweifel mehr besteht.

Was die Geschichte der Platinmetalle und des Rutheniums im Speziellen, sowie die Aufschliessung der Metalle aus den Erzen und Trennung betrifft, kann ich auf die ausführlichen Mitteilungen in den Dissertationen von K. Trenkner, F. Ransohoff und H. Zwicker, die im Erlanger Laboratorium ausgeführt worden sind, verweisen. Nur über die bisher angenommenen Oxyde des Rutheniums im Allgemeinen und über die mir gestellte Aufgabe möchte ich mit einigen Worten berichten.

Das Ruthenium ist nächst dem Osmium das feuerbeständigste Metall, hat jedoch gleich demselben grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und oxydiert sich leicht beim Glühen. Im Wasserstoffstrom sind die Oxyde in der Glühhitze wieder zu Metall reduzierbar, jedoch wird Ruthenium nicht wie die anderen Platinmetalle durch ameisensaures Natrium aus seinen Lösungen gefällt.

Claus, der Entdecker des Rutheniums, dem wir die Kenntnis einer grossen Anzahl von Verbindungen verdanken, stellte zunächst vier Oxyde auf: RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3, (letztes nur in Salzen), denen er bald (1859) noch ein fünftes zugesellte: RuO_4.

Debray, Deville und Joly stellten das Vorhandensein von RuO und Ru_2O_3 in Abrede, fügten jedoch noch drei neue Oxyde: $Ru_2O_5{,}2H_2O$, $Ru_4O_9{,}2H_2O$ und Ru_2O_7 hinzu; Ransohoff endlich will Ru_2O_3, RuO_3, Ru_2O_7 und RuO_4 gelten lassen, während er Ru_2O_5 und Ru_4O_9 als Gemenge verschiedener Oxyde, also nicht als chemische Individuen, betrachtet.

Bei unserer Arbeit handelte es sich hauptsächlich

darum, die Reduktionsprodukte des Rutheniumtetroxyds sowie des Kaliumruthenats, die bei unseren Vorgängern die verschiedensten Resultate gezeitigt hatten, zu prüfen, das Verhalten des Rutheniums im Sauerstoffstrom zu studieren, soweit es uns mit unseren Mitteln möglich war, endlich das aus Ruthenichlorid und Alkali entstehende Oxydhydrat auf seinen Rutheniumgehalt hin zu untersuchen. Nebenbei konnte die Bildung des Rutheniumdioxyds aus Rutheniumsulfat entgültig bewiesen werden. An diese Arbeit schloss sich dann noch eine Fortsetzung der Untersuchung von Zwicker über Hexahalogenorutheneate an, und es gelang uns, eine Anzahl neuer derartiger Verbindungen darzustellen.

Überführung des Rutheniums in lösliche Form.

Es war zunächst erforderlich, das zur Verfügung stehende metallische Ruthenium (teilweise im Erlanger Laboratorium bereits verarbeitet und wieder regeneriert, teilweise direkt von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefert) in lösliche, bzw. für die Untersuchung zweckdienliche Form überzuführen. Ich folgte zu diesem Zweck den Angaben Zwicker's, der eingehende Versuche über die vorteilhafteste Aufschliessung des Metalls gemacht hat.

4 gr Ruthenium werden mit 33 gr Kaliumhydroxyd und 4 gr Kaliumnitrat in einer Silberschale geschmolzen. Das metallische Ruthenium, in kleinen Portionen in die Kalisalpeterschmelze geworfen, löst sich mit schwarzgrüner Farbe auf. Die Schmelze wird noch einige Zeit in gleichmässigem Fluss erhalten. Alsdann giesst man das gebildete Kaliumruthenat in eine gusseiserne Rinne, woraus es nach dem Erkalten leicht

herausgenommen und in Stangen gebrochen werden kann, eine Operation die unter möglichst geringer Berührung und sehr schnell ausgeführt werden muss, weil Kaliumruthenat sehr hygroskopisch und leicht zersetzlich ist.

Meine Beobachtungen bezüglich der besten Art und Weise, die Schmelze auszuführen, stimmen vollkommen mit den Befunden überein, die A. Gutbier kürzlich in einer ausführlichen Mitteilung [1]) beschrieben hat. Ich kann daher auf diese Angaben verweisen. Die Farbe des heissen Schmelzprodukts war schwarz; beim Stehen im Exsikkator färbte sich das Präparat allmählig rosenrot und zwar umso stärker, je mehr Ruthenium umgesetzt war.

Es wurde mir nun die Aufgabe zuteil, das so erhaltene Kaliumruthenat in Rutheniumtetroxyd überzuführen, dieses mit Alkohol zu reduzieren und die Reduktionsprodukte, denen namhafte Forscher eine konstante Zusammensetzung zuschreiben, auf ihren Ruthenium- bzw. Wassergehalt hin zu untersuchen.

Zu diesem Zweck benützte ich den von A. Gutbier und H. Zwicker konstruierten Apparat. In eine mit Tubus versehene Retorte, die durch eingeschliffenen Aufsatz mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung steht, gibt man schnell das Kaliumruthenat, übergiesst es mit lauwarmem Wasser, worin es sich unter starker Erwärmung löst, und leitet mit Hilfe des bis auf den Retortenboden reichenden Ansatzrohrs einen gereinigten Chlorstrom durch die orangegefärbte Flüssigkeit. Aus der Retorte gelangt das Chlor durch einen mit dem Retortenhals verbundenen Glasansatz in eine

1) Z. angew. Chem. **22,** (1909) 487.

1 Liter fassende Glaskugel, die in einer Kältemischung ruht. Die Glaskugel verengt sich oben flaschenförmig und steht mit einer ebenfalls stark gekühlten Waschflasche in Verbindung, aus der der Gasstrom dann noch durch zwei mit Alkohol und 30%iger Kalilauge beschickte Saugflaschen geleitet wird, um endlich ins Freie zu gelangen. Erwähnen möchte ich, dass alle Verbindungsteile des Apparates durch Glasschliffe ineinander gefügt waren.

Der Vorgang bei der Destillation ist folgender: Die orangefarbene Flüssigkeit nimmt unter der Einwirkung von Chlor allmählig eine grüne Farbe an (Bildung eines Zwischenprodukts: $KRuO_4$), wird dann schwarz und nach etwa einer Stunde destilliert mit dem Chlorstrom Rutheniumtetroxyd, RuO_4, über. Je nach den angewandten Mengen beginnt die Destillation früher oder später. Das Rutheniumtetroxyd verdichtet sich teilweise in der Kugel zu gelben nadelförmigen Krystallen oder roten Tropfen, ein kleiner Teil setzt sich auch in den Verbindungsstücken und in der leeren Waschflasche fest. Die etwa vom Chlor mitgerissenen Teile werden beim Passieren des Alkohols und der Kalilauge zurückgehalten, sodass Verluste ausgeschlossen sind. Nach Beendigung der Destillation und Ausschaltung des Kipp'schen Apparates saugt man zur Vertreibung des Chlors einen schnellen Luftstrom durch das ganze System.

Explosionen, von denen meine Vorgänger berichten, sind mir nie vorgekommen, jedoch hatte ich, wie sie, unter dem entsetzlichen Geruche des Tetroxyds beim Auseinandernehmen des Apparates viel zu leiden, wovon man sich einen Begriff machen kann, wenn ich hinzufüge, dass ich des öfteren nach einer Destillation längere Zeit nicht mehr sprechen konnte. Das Ruthe-

niumtetroxyd musste nämlich in lauwarmem Wasser gelöst und mit Alkohol reduziert werden; infolgedessen verbreitete sich der Geruch der äusserst flüchtigen Substanz im ganzen Raume, sodass mir ein längerer Aufenthalt in demselben unmöglich war. Man gehe beim Alkoholzusatz vorsichtig um; es genügen, wenn das Rutheniumtetroxyd vollständig gelöst ist, einige Tropfen, um die Reduktion vollkommen zu bewerkstelligen. Einmal, als ich Alkohol zu dem noch nicht ganz gelösten Stoff zufügte, konnte ich eine starke Flammenerscheinung beobachten, die allerdings glücklicherweise weiter keine Folgen hatte.

Rutheniumtetroxyd und seine Reduktionsprodukte[1]).

Es sei mir gestattet, zunächst einige kurze Angaben über Rutheniumtetroxyd zu machen.

Rutheniumtetroxyd (auch Überrutheniumsäure genannt) bildet goldgelbe Nadeln oder (bei höherer Temperatur) rote Kügelchen, die in hohem Masse flüchtig sind und sich äusserst leicht zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 25,5°. Bei 100° findet Destillation statt, bei 107° explosionsartige Zersetzung in niedere Oxyde.

Das Tetroxyd bildet sich immer da, wo Rutheniumverbindungen mit starken Oxydationsmitteln zusammentreffen, unter anderem, wobei es von Claus entdeckt wurde, aus innigen Gemengen von Ruthenichlorid, Kaliumchlorat und überschüssiger Salzsäure. Die Flüssigkeit wird farblos und Ruthenium verschwindet. Dieselbe

---

1) Vgl. hiezu aus der älteren Literatur: Claus, J. prakt. Chem. **79**, 41; Bull. Acad. Pétersb. **7**, 97; Joly u. Debray, Compt. rend. **106**, 328; **113**, 693; J. B. **1888,** 669 u. 672.

Beobachtung konnte ich mit Königswasser machen. Bedeckt man ferner ein Becherglas, in dem sich Kaliumruthenat und Salpetersäure befindet, mit einem mit Talg bestrichenen Uhrglas, so tritt Schwarzfärbung des Talgs ein, was auf Reduktion des flüchtigen Tetroxyds zurückzuführen ist. Nach Claus bildet es sich auch bei sehr hoher Temperatur aus metallischem Ruthenium infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffes. Interessant ist, wie es Claus gelang, das Tetroxyd, welches er durch Überleiten von Chlor über rutheniumsaures Kalium auf die beschriebene Weise erhielt, von Chlor und Wasser zu befreien. In einem Probiergläschen wird das Produkt mit wenig Wasser übergossen und das Glas in heisses Wasser getaucht. Das Tetroxyd schmilzt zu einem Tropfen zusammen und erstarrt kristallinisch, sobald man das Reagensglas in kaltes Wasser bringt. Mit Filtrierpapier kann dieser Tropfen dann getrocknet werden, ohne dass er sich zersetzt. Die Analysen von Claus, mit dem chlorfreien Produkt vorgenommen, ergaben: 61,25 bzw. 60,97 % Ru, während sich 61,90 % berechnen.

Nach den neuesten Atomgewichtsbestimmungen gestaltet sich dieser Befund noch günstiger, denn für Rutheniumtetroxyd berechnen sich jetzt 61,38 % Ruthenium. Näheres über die Ausführung der Analyse findet sich in den erwähnten Literaturstellen.

Obwohl sich Rutheniumtetroxyd in Wasser mit gelber Farbe löst (in kaltem schwerer als in warmem) bildet es anscheinend kein Hydrat. Die Dampfdichte wurde von Joly und Debray nach Dumas bestimmt und ergab sich bei einem Druck von 106 mm zu 5,77 (berechnet 5,81).

Im Dunkeln beständig, wird Rutheniumtetroxyd durch Einwirkung des Lichts, besonders wenn es noch feucht

und chlorhaltig ist, zu einem schwarzen Oxyde reduziert, dem Claus die Zusammensetzung $Ru(OH)_3$ gibt. Die gleiche Zersetzung wird momentan durch Alkohol hervorgerufen. Joly und Debray geben an, dass diesem Zersetzungsprodukt die Formel $Ru_2O_5, 2\,H_2O$ zukommt, und sie belegen diese Angabe mit mehreren Analysen bei denen sie 64,30 % Ru und 11,04 % H_2O fanden, während sich für ein Produkt dieser Zusammensetzung 64,20 % Ru und 11,11 % H_2O berechnen.

Da gewisse Proben indessen eine etwas verschiedene Wassermenge abgaben, entsprechend der Austrocknung, die sie erfahren hatten, so teilen Joly und Debray noch einige Analysen mit, bei denen auf den Wassergehalt keine Rücksicht genommen ist und bei denen im Mittel 72,22 % Ru gefunden wurden.

Nach den neuesten Atomgewichtsbestimmungen berechnen sich für $Ru_2O_5, 2H_2O$: 63,68 % Ru und 11,27 % H_2O, für das wasserfreie Produkt: 71,77 % Ru.

Ransohoff, der auch das durch Licht abgeschiedene Produkt untersucht hat, fand für eine im Vacuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknete Probe 66,01 und 66,00 % Ru, für eine bei 100° getrocknete 68,90 und 68,62 %. Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Selbstzersetzung in einer mit Glasstöpsel verschlossenen, dem Lichte ausgesetzten Flasche erst nach zwei Tagen kurz nach dem Öffnen des Glases eintrat, fand er nach dem Trocknen im Exsikkator 66,82 %, nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 69,98 und 69,74 % Ru. Ransohoff kam also zu einem Ergebnis, das weder mit dem von Claus, noch mit dem von Joly und Debray übereinstimmt.

Auf die Untersuchung der Reduktionsprodukte, die sich durch Lichtwirkung bilden sollen, habe ich von

vornherein verzichtet. Unserer Ansicht nach bewirkt Licht überhaupt keine oder doch nur äusserst langsame Zersetzung, dieselbe wird vielmehr durch organische, im Staub enthaltene Stoffe hervorgerufen. Denn bei einer verdünnten wässrigen Lösung von Rutheniumtetroxyd, die sich in einer mit eingeschliffenen Glasstöpsel versehenen Flasche befand, konnte nach vier Tagen, obgleich wir die Flasche öfters dem direkten Sonnenlicht aussetzen, noch keine Fällung bemerkt werden, und erst nach wiederholtem Öffnen des Gefässes machte sich an den Wänden allmählich ein feiner schwarzer Überzug geltend; jedoch war nach acht Tagen die Flüssigkeit zum grössten Teile noch unzersetzt, gelb und auch der Geruch der Überrutheniumsäure hatte, soweit man das beurteilen konnte, an Stärke wenig abgenommen. Da aber Ransohoff schon nach zwei Tagen in einer mit Glasstöpfel verschlossenen Flasche eine vollständige Zersetzung des Rutheniumtetroxyds erreicht hat, ist nur anzunehmen, dass ihm beim Öffnen Staub in das Gefäss gefallen ist.

Es blieben also nur die durch Alkohol reduzierten Produkte übrig, die wir einer gründlichen Untersuchung unterzogen. Die nach der Reduktion des gelösten Tetroxyds mit Alkohol erhaltene dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die restierenden pulverförmigen Oxyde im Exsikkator getrocknet. Die Reduktionsprodukte waren durch aus nicht immer schwarz, wie ich im Gegensatz zu den bisherigen Angaben betonen möchte, sondern von wechselnder Farbentönung, schwarz bis kaffeebraun.

Die Analysen, ausgeführt nach den gewöhnlichen Methoden (Erhitzen im Kohlensäurestrom, um Wasser, und Reduktion in der Glühhitze mittels Wasserstoff, um

Ruthenium zu bestimmen), mögen auf den ersten Blick sehr einfach erscheinen, dennoch glaube ich, gewitzigt durch so manche Fehlanalyse, die ich anfangs zu verzeichnen hatte, einiges über die beste Art und Weise der Ausführung vorausschicken zu sollen, bevor auf die einzelnen Analysenresultate eingegangen wird, besonders da die Methode im grossen und ganzen für die Bestimmung aller Oxyde des Rutheniums mit Vorteil verwendet werden kann.

Leider habe ich in der ganzen Literatur, soweit sie mir zur Verfügung stand, nichts über Trocknen, Abwiegen, sowie über die Temperatur und Erhitzungsdauer bei der Wasserbestimmung gefunden, obwohl mir das gerade von der höchsten Wichtigkeit zu sein scheint und vielleicht die Hauptquelle der sich so widersprechenden Ansichten über die Rutheniumoxydhydrate bildet.

Claus beschreibt zwar bei einem Oxyde, dem er die Formel $RuO_2, 5H_2O$ zuerteilt, genau die Art und Weise des Erhitzens, jedoch ist dieselbe umständlich uud nicht anwendbar. Bei allen anderen Oxyden unterlässt er es, etwas über die Analyse zu sagen, was nach seinem eingangs der Arbeit angeführten Hinweis auf die Schwierigkeit derselben verwundern muss.

Bei den französischen Forschern habe ich nirgends etwas Eingehenderes über diesen Punkt gelesen und auch Ransohoff lässt darüber meist im Unklaren. Zunächst machte ich die Erfahrung, dass die Oxydhydrate des Rutheniums ohne gerade zu zerfliessen und ohne dass man es ihnen äusserlich irgendwie anmerken konnte, wie das z. B. beim Ruthenichlorid und -Bromid der Fall ist, dennoch in gewissem Sinne hygroskopisch sein müssen. Sie werden nämlich beim Abwiegen fortwährend schwerer. Ich verfuhr daher so, dass ich die

Substanz in ein tariertes Porzellanschiffchen füllte, dieses in ein mit Füsschen versehenes Wägeglas von bekanntem Gewicht stellte und im Exikkator trocknete. Vor der Wägung wurde das Glas mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen; eine Anziehung von Feuchtigkeit konnte nur während der kurzen Zeit des Herausnehmens aus dem Exsikkator stattfinden. Auf diese Weise gelang es mir, hinsichtlich des Rutheniumgehalts übereinstimmende Resultate zu erzielen.

Die Wasserbestimmungen konnten jedoch nach wie vor nicht in Übereinstimmung gebracht werden. Die Oxydhydrate haben die unangenehme Eigenschaft, beim Erhitzen zu verpuffen und von den Wasserdämpfen fortgerissen zu werden. Auch wenn die Flamme ganz klein gehalten wurde und die Temperatur nur eine ganz allmähliche Steigerung erfuhr, so dass sich weder ein Verpuffen noch eine merkliche Fortführung kleiner fester Teilchen geltend machte, konnten wir nicht zum Ziele gelangen. Um nun einerseits die Temperatur möglichst gleichmässig zu gestalten, andererseits den erwähnten unangenehmen Erscheinungen zu begegnen, wurde das Erhitzungsrohr mit einem Asbesthäuschen umgeben und das Wägeglas durch ein beiderseitig mit eingeschliffenen Glasstöpfchen versehenes Wägeröhrchen ersetzt, das zugleich den Zutritt der Luft beim Wiegen verhinderte und nach Abnahme der Glasstöpsel mit Schiffchen und Substanz im Kohlensäurestrom erhitzt werden konnte. Hierdurch war Versprühen an das äussere Erhitzungsrohr bei nicht allzu hoher Temperatur so gut wie ausgeschlossen. Durch diese Anordnung konnte auch der Wassergehalt richtig bestimmt werden und diese Methode dürfte einzig und allein zweckmässig sein, wenn überhaupt eine zum Ziele führt; freilich hatte ich auch dann

noch bei mehreren Oxyden Fehlanalysen von einer und derselben Substanz zu verzeichnen. Auch konnte ich in einigen Fällen an der Schwarzfärbung eines nach dem Erhitzen durch das Glasrohr gepressten Papierstopfens nachweisen, dass doch eine geringe Menge Oxyd versprüht sein müsse.

Vielfach wurde durch angestellte Versuche bewiesen, dass alles Wasser bei $^1/_4$ bis $^1/_2$stündigem Erhitzen auf ungefähr 360° ausgetrieben war, ohne dass merkliche Versprühung stattgefunden hatte. Dass das immer der Fall ist, möchte ich jedoch bezweifeln. Ein Kriterium hierfür hat man allerdings in dem Resultate der Analysen. Es könnte also so gemacht werden, dass nur einmal im Kohlensäurestrom ungefähr 20 Minuten auf 360° erhitzt würde: ergeben dann 2 Analysen denselben Wert für Wasser, so ist dieser naturgemäss als der wahre Prozentgehalt zu betrachten.

Eine andere Entdeckung, die wir erst später machten, dürfte jedoch überhaupt eine richtige Wasserbestimmung vollständig vereiteln. Wir fanden nämlich, dass es auch hier durchaus nicht gleichgültig ist, ob die Substanz über Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, unter gewöhnlichem Drucke oder endlich im Vacuum getrocknet wird: denn als ich ein acht Tage lange über Chlorcalcium getrocknetes Oxyd über Schwefelsäure noch einige Tage stehen liess, verlor es nochmals an Gewicht und wurde erst nach weiteren zwei Tagen konstant. Eine gleiche Beobachtung scheinen Joly und Debray mit ihrem Produkte, $Ru_2O_5,2\,H_2O$, gemacht zu haben, wenn sie von „einem je nach der Austrocknung verschiedenen Wasserwert“ sprechen.

Nach diesen Erfahrungen dürfte es geraten sein, auf die Feststellung des Wassergehaltes überhaupt zu verzichten,

anstatt durch dieselbe auch das Ergebnis der Rutheniumbestimmung zu beeinträchtigen. Die Analyse würde sich dann sehr einfach gestalten; weder brauchte die Substanz nach dem Austreiben des Wassers getrocknet zu werden, noch wäre Wägeröhrchen und Asbesthaus nötig, sofern man nur vorsichtig erhitzt. Will man jedoch den Wassergehalt, nachdem das Produkt über irgend einem Trockenmittel konstantes Gewicht angenommen hat, dennoch bestimmen, so erhitze man die Substanz auf die angegebene Weise; nur sollte noch das Schiffchen während des Glühens nahe dem Ende des Wägeröhrchens stehen, das dem Wasserstoffapparat am nächsten ist, damit das gegebenenfalls versprühende Oxyd sich möglichst an die Wände des Röhrchens festsetzt und nicht von dem Gasstrom in das äussere Erhitzungsrohr gerissen wird. Man nehme den Deckel des Häuschens zuerst ab, erhitze kurze Zeit, lasse erkalten und glühe dann nochmals bei aufgesetztem Deckel. Setzt man den Deckel gleich anfangs auf, so wird ein explosionsartiges Verpuffen des Produktes riskiert, wobei die Oxydteilchen im ganzen Rohre herumgeschleudert werden, sodass die mühevoll erhaltene Substanz bei dem meist gering bemessenen Vorrat nochmals dargestellt werden muss.

Für die Rutheniumbestimmung braucht das Schiffchen keineswegs aus dem Röhrchen genommen zu werden, denn es zeigte sich, dass eine Temperatur von 360° genügt, um die Oxyde im Wasserstoffstrom vollständig zu reduzieren.

Ich werde nun im Folgenden die Analysenresultate der Reihenfolge nach mitteilen und zwar mit entsprechen-

den Bemerkungen versehen, die obige Ausführungen rechtfertigen sollen:

Unter jedem neuen Versuch sind Analysen zu verstehen, die ich mit Substanz, erhalten durch jedesmalige neue Schmelze, Destillation und Reduktion ausführte. a, b, c u. s. w. bedeuten Analysen ein und derselben Substanz.

Versuch 1. Farbe: schwarz. Abwägung und Erhitzung: Ohne Vorsichtsmassregel. Resultat: Verpufft.

Versuch 2. a) Farbe: schwarz. Abwägung wie oben. Erhitzung zunächst über kleiner Flamme, die eine allmähliche Steigerung erfuhr.

0,1605 gr Sbst: 0,0588 gr = 36,63% H_2O, 0,0776 gr = 48,34% Ru.

b) Gewicht durch öfteres schnelles Abwiegen festgestellt. Erhitzung wie bei a.

0,0594 gr Sbst.: 0,0328 gr = 55,22% Ru.

c) Abwägung im Füsschenwägeglas; sonst wie bei a.

0,0971 gr Sbst.: 0,0245 gr = 25,23% H_2O, 0,0544 gr = 56,02% Ru

d) Alles wie bei c.

0,1053 gr Sbst.: 0,0307 gr = 29,15% H_2O, 0,0588 gr = 55,81% Ru.

Versuch 3. Farbe: kaffeebraun. — a) Alles wie bei 2 c.

0,0611 gr Sbst.: 0,0487 gr = 79,70% Ru.

b) Alles wie oben.

0,0617 gr Sbst.: 0,0490 gr = 79,43% Ru.

Versuch 4. Farbe: schwarz. — a) Abwägung im mit Glasstöpseln verschlossenen Röhrchen. Erhitzung im Asbesthaus und doppelten Röhren.

0,0845 gr Sbst.: 0,0171 gr = 20,23% H_2O, 0,0490 gr = 57,99% Ru.

b) Alles wie bei a.

0,0524 gr Sbst.: 0,0106 gr = 20,23% H_2O, 0,0351 gr = 66,98% Ru.

Die abweichenden Rutheniumwerte erklären sich daraus, dass bei der Reduktion das Asbesthaus weggenommen und die Substanz über freier Flamme erhitzt worden war.

Der Rutheniumgehalt wurde daher für Versuch 4 nochmals bestimmt.

c) Auch die Reduktion im Asbesthaus und doppelten Röhren ausgeführt.

0,0620 gr Sbst.: 0,0360 gr = 58,07% Ru.

d) Alles wie bei c.

0,0630 gr Sbst.: 0,0374 gr = 58,62% Ru.

Man sieht, dass bei Versuch 4 Wasser zum ersten Mal richtig bestimmt war. Die annähernd gleichen Werte der Versuche 2 und 4 für Ruthenium, nämlich im Mittel 55,93 und 58,34% brachten mich auf den Gedanken, dass das bei Versuch 2 jedenfalls zu hoch bestimmte Wasser den Mindergehalt an Ruthenium veranlasst haben und vielleicht doch ein meist einheitliches Produkt erhalten werden könnte, dem ungefähr die Zusammensetzung $Ru(OH)_4$ zukäme. $Ru(OH)_4$ erfordert 59,92% Ru und 11,8% H_2O. Ich machte daher noch einen Versuch. Erhitzungsart und Abwägen wurden von jetzt ab nicht mehr geändert.

Versuch 5. Farbe: braunschwarz.

a) 0,0537 gr Sbst.: 0,0073 gr = 13,59% H_2O, 0,0307 gr = 57,17% Ru.

b) 0,0606 gr Sbst.: 0,0081 gr = 13,37% H_2O, 0,0349 gr = 57,59% Ru.

Obwohl nun der Rutheniumgehalt von Versuch 5 wiederum annähernd mit dem Rutheniumgehalt des Produktes von Versuch 4 übereinstimmte, (ich vergleiche absichtlich nur 4 und 5, weil nur bei diesen Versuchen die Analysen unter gänzlich gleichen Bedingungen ausgeführt waren), und die Annahme, dass kleine Schwankungen infolge der Schwierigkeit, das Präparat rein zu erhalten, durchaus erklärlich seien, mithin also meist doch Oxyde von annähernd gleichen Rutheniumgehalt entständen, gerechtfertigt erscheint, spricht gegen eine einheitliche wohl definierte Verbindung der enorm wech-

selnde Wassergehalt, ganz abgesehen von dem mit Heraeus-Material erhaltenen braunen Oxyd, für das 79% Ru gefunden wurden.

Um nun noch durch ein übriges die Richtigkeit meiner Analysen zu beweisen, erhitzte ich die Reduktionsprodukte des Versuchs 4 und 5 im Kohlendioxydstrome, um das Wasser auszutreiben, und untersuchte die zurückbleibenden Oxyde auf ihren Rutheniumgehalt. Waren meine Wasserbestimmungen richtig, so durfte jetzt auch kein annähernd gleicher Wert für Ruthenium gefunden werden. Das Produkt von 4 ergab folgendes Resultat: 0,0206 gr Sbst.: 0,0160 gr = 77,67% Ru. — 0,0142 gr Sbst.: 0,0112 gr = 78,87% Ru.

Die Differenz beträgt 1,2%; ein etwas grosser Unterschied bei zwei Bestimmungen von einer und derselben Substanz. Allein in Anbetracht der geringen Mengen, die mir für die Analyse zur Verfügung standen, konnte ich diese Ergebnisse wohl :gelten lassen[1]), besonders da, wie wir gleich sehen werden, die Rutheniumbestimmung für Versuch 5 einen um etwa 10% höheren Gehalt ergab.

0,0377 gr Sbst.: 0,0255 gr = 67,64% Ru. — 0,0248 gr Sbst.: 0,0169 gr = 68,14% Ru.

Von einer auch nur annähernden Übereinstimmung war also keine Rede. Auf den für RuO_2 so ziemlich stimmenden Wert von Versuch 4 (gef. 77,67%, ber. 76,07%) möchte ich hinweisen. Auch bei der Rutheniumbestimmung des wasserhaltigen Produktes hatte sich ja ein annähernd auf $Ru(OH)_4$ passender Wert ergeben

1) Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass die Differenzen bei weitem nicht so gross sind, als sie sich durch die Umrechnung auf den Prozentgehalt ergeben. Im obigen Beispiele beträgt die Differenz nur 0,2 mgr.

(ber. 59,92%, gef. 58,62%). Es ist also anzunehmen, dass ich mit dem Analysenmaterial von Versuch 4 zufällig $Ru(OH)_4$ in Händen hatte. Hiebei sind immer die geringen mir für die Analysen zur Verfügung stehenden Substanzmengen in Betracht zu ziehen, die natürlich die Fehlergrenze bedeutend erweitern.

Endlich machte ich noch einige Wasserbestimmungen eines neuen Produktes unter Verwendung eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, um nachzuweisen, dass beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome kein Sauerstoff fortgeht, diese Oxyde somit nicht als Peroxyde anzusehen seien. Der Gewichtsverlust der Substanz war bei den angestellten Versuchen ebenso hoch als die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs.

0,2736 gr Sbst.: 0,0071 gr = 2,6% H_2O.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumsrohrs betrug 0,0070 gr.

0,2748 gr Subst.: 0,0062 gr = 2,3% H_2O.

Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs: 0,0063 gr.

Merkwürdigerweise gelang es mir später bei der Untersuchung der Reduktionsprodukte des Kaliumruthenats nicht mehr, Wasser auf diese Weise zu bestimmen. Das Chlorcalciumrohr wurde beim Durchleiten von Kohlendioxyd fortwährend schwerer, gleichgültig ob der Strom langsam oder schnell ging und trotz schärfsten Trocknens, eine Erscheinung, die ich mir nicht zu erklären vermag.

Ich komme also auf Grund meiner Analysen zu dem Schlusse, dass sich durch Reduktion von Ruthenіumtetroxyd mit Alkohol keine Produkte von konstanter Zusammensetzung erhalten lassen und dass somit die von Claus für sie aufgestellte Formel $Ru(OH)_3$ als nicht richtig anzusehen ist. Ebenso können nach unseren

Versuchen Joly und Debray wohl nur ganz zufällig zu einem Produkt von der Zusammensetzung Ru_2O_5, $2H_2O$ gelangt sein. Die Ergebnisse stimmen somit mit denen Ransohoff's überein; nur bezüglich der durch Licht hervorgerufenen Zersetzung bin ich anderer Meinung.

Die Theorie verlangt von $Ru(OH)_3$ 66,60 % Ru und 17,68 % H_2O, von $Ru_2O_5, 2H_2O$: 63,68 % Ru und 11,27 % H_2O; Zahlen also, die ich nie erhielt. Für das wasserfreie Produkt von $Ru(OH)_3$: Ru_2O_3 berechnen sich 80,90 % Ru, ein Wert, mit dem die Zahlen von Versuch 4 (wasserfreies Produkt) auch nicht befriedigend übereinstimmen. Eine Neigung zur Bildung von $Ru(OH)_3$ scheint vorhanden zu sein, oft jedoch entstehen Gemische aller möglichen Oxydhydrate und ganz rein erhält man ein wohl definiertes Produkt auf diesem Wege nur durch Zufall. Anfügen möchte ich noch, dass Howe angibt, aus Rutheniumtetroxyd und Alkohol oder Schwefel das Claus'sche $Ru(OH)_3$ erhalten zu haben.

Da Claus $Ru(OH)_3$ und Joly und Debray Ru_2O_5, $2H_2O$ ausser aus Rutheniumtetroxyd noch durch Reduktion von Kaliumruthenat erhalten haben, mussten auch wir die diesbezüglichen Reaktionen wiederholen.

Die Reduktionsprodukte des Kaliumruthenats mittels Salpetersäure und Alkohol[1]).

Die Darstellung des Kaliumruthenats durch Schmelzen vom metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und

---

1) Vgl. hiezu aus der älteren Literatur: Ann. 59, 237. Compt. rend. 106, 1494; 106, 328; 113, 693.

Salpeter wurde schon beim Rutheniumtetroxyd besprochen, es erübrigt also nur noch einiges über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften vorauszuschicken.

Kaliumruthenat ist das Kaliumsalz der noch nicht erhaltenen Säure H_2RuO_4, der das hypothetische Anhydrid RuO_3 zu Grunde liegen würde. Joly gibt an, RuO_3 durch Lichtzersetzung aus RuO_4 neben $Ru_2O_5{,}2H_2O$ als braunen Überzug an den Glaswänden der Zersetzungsflasche erhalten zu haben; Analysen konnte er jedoch wegen zu geringer Menge nicht machen. Unsere Ansicht über diese sogenannte Lichtzersetzung haben wir bereits oben klargelegt.

Es löst sich leicht mit oranger Farbe und unter starker Erwärmung in Wasser, ist sehr hygroskopisch und wird an der Luft zu einem schwarzen kaliumhaltigen Oxyd reduziert. Besonders organische Substanzen wirken zersetzend. Mit einem Überschuss von Wasser nimmt die Lösung des Ruthenats nach und nach eine dunkelgrüne Farbe an, indem sich $KRuO_4$ bildet, dem die hypothetische Säure $HRuO_4$ und das Anhydrid Ru_2O_7 entspricht. Dasselbe ist jedoch äusserst unbeständig und zersetzt sich bald zu einem schwarzen Oxyd. Die gleiche Umwandlung soll das Salz auch bei Einwirkung von Kohlendioxyd erleiden; bei Einwirkung von Chlor bildet sich zunächst, wie bereits erwähnt, ebenfalls $KRuO_4$, das dann jedoch zum grössten Teil in Rutheniumtetroxyd übergeführt wird, während sich ein kleiner Rest unter Bildung eines schwarzen Oxyds zersetzt.

Ist die wässrige Lösung von K_2RuO_4 konzentriert, so scheidet sich $KRuO_4$ in schwarzen Kristallen aus, die sich ihrerseits wieder zersetzen. Konzentrierte Salzsäure endlich fällt $KRuO_4$ mit Oxyd gemischt, das

jedoch in dem überschüssigem Fällungsmittel unter Chlorentwicklung löslich ist.

Umgekehrt bildet $KRuO_4$ mit überschüssigem Alkali Kaliumruthenat, so dass sich zwischen diesen beiden Reaktionen ein Gleichgewicht einstellt, das je nach den Bedingungen nach der einen oder anderen Seite hin verschoben erscheint. Natürlich spielt sich dieser Vorgang nicht ohne Zersetzung in Oxyde ab, besonders an der Luft ist sie bei verdünnten Lösungen geradezu rapid, so dass man nicht schnell genug arbeiten kann und nur unter Zuhilfenahme des Exsikkators wird eine möglichst vollständige Umwandlung in das gewünschte Produkt erzielt.

K_2RuO_4 und $KRuO_4$ können auch, je nach den gewählten Bedingungen, ziemlich, alkalifrei aus Rutheniumtetroxyd erhalten werden: Zur Darstellung von reinem Kaliumruthenat gibt man 5 gr unter Wasser geschmolzenes chlorfreies Rutheniumtetroxyd in eine 60° warme Lösung von 7 gr Kaliumhydroxyd in 55 ccm Wasser. Die orangegefärbte Lösung lässt man im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten. Es bilden sich dann von Alkali freie grünlich-grau gefärbte Nadeln.

Werden in eine 60° warme verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd etwa 50 gr Rutheniumtetroxyd in 250 gr Wasser gelöst eingetragen, so entwickelt sich Sauerstoff und das Gemisch färbt sich tiefgrün. Nach Aufhören der Gasentwicklung lässt man erkalten und findet beim Abgiessen der Flüssigkeit die Wände mit Krystallen des $KRuO_4$ ausgekleidet. Bei 440° entwickeln die Krystalle Sauerstoff, und es bleibt ein Gemenge von Rutheniumdioxyd und Kaliumruthenat oder die Verbindung eines niederen Oxyds mit Kalium zurück.

Nach einer späteren Arbeit von Joly[1]) besitzt dieses Gemisch die Zusammensetzung $K_2O,6Ru_2O_5$.

Allen oben erwähnten, bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Zersetzungsprodukten des rutheniumsauren und überrutheniumsauren Kaliums kommt nach Joly und Debray die Formel $Ru_2O_5,2H_2O$ zu. Den gleichen Niederschlag glauben sie auch bei der Reduktion des Kaliumruthenats mit verdünnten Säuren (besonders HNO_3) oder Alkohol erhalten zu haben. Claus jedoch behauptet, dass mit Salpetersäure und auch mit Alkohol $Ru(OH)_3$ entstehe. Belege führen weder Joly und Debray, noch Claus für ihre Angaben an.

Claus hatte zwar seinen mit Salpetersäure erhaltenen Niederschlag analysiert und Resultate erhalten, die es glaubhaft machten, dass dieses Oxyd RuO_2, $2H_2O$ sei. Allein er hielt es für wahrscheinlich, dass beim Glühen in Kohlendioxyd Oxydul in Oxyd verwandelt wird und nachdem er später das Oxydhydrat $Ru(OH)_3$ auf anderem Wege erhalten hatte, neigte er der Ansicht zu, dass auch aus Kaliumruthenat und Salpetersäure $Ru(OH)_3$ entstehe.

Bei der Fülle des vorhandenen Stoffes analysierten wir lediglich die Reduktionsprodukte des Kaliumruthenats mittelst Salpetersäure oder Alkohol unter Ausserachtlassung derjenigen Oxyde, die sich an der Luft durch Berührung mit organischen Substanzen bilden, da es uns hauptsächlich darauf ankam, das Joly'sche $Ru_2O_5,2H_2O$, das wir aus Rutheniumtetroxyd nicht erhalten hatten, vielleicht aus Kaliumruthenat zu isolieren. Wir gingen hiebei von der Annahme aus, dass bei der Luftzersetzung jedenfalls dieselben Produkte wie mit Alkohol und Salpetersäure gebildet würden.

1) Compt. rend. **113**, 693.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir teils durch Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter, teils nach der oben angeführten Vorschrift von Joly und Debray aus RuO_4 dargestelltes Kaliumruthenat, soweit uns dies mit unseren Hilfsmitteln möglich war. Denn abgesehen davon, dass es wegen der Flüchtigkeit und des heftigen Geruches des Rutheniumtetroxyds, Eigenschaften, die ein möglichst schnelles Arbeiten erfordern, ohnehin schwierig ist, 5 gr RuO_4 chlorfrei und unter Wasser geschmolzen auch nur ungefähr abzuwiegen, kann an ein genaues Abwägen der zur vollständigen gegenseitigen Neutralisation erforderlichen Mengen nicht gedacht werden. Es dürfte somit der eigentliche Zweck, Kaliumruthenat alkalifrei zu erhalten, vollkommen illusorisch sein.

Sei es, dass die zu den Analysen verwandten Mengen zu gering waren, sei es, dass es auf diesem Wege überhaupt nicht gelingt, zu den von Claus, Joly und Debray beschriebenen Reduktionsprodukten zu gelangen, die Analysen ergaben sowohl für Alkohol- als für Salpetersäurereduktion nicht die gesuchten Werte.

Obwohl nun Aussehen und Verhalten der auf obige Weise hergestellten Niederschläge bei dem eigentlichen Reduktionsvorgang und beim Filtrieren sich vollkommen mit den aus Kaliumruthenat (hergestellt durch Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und -nitrat) reduzierten Produkten deckten und theoretisch kein Grund vorliegt, die Verwendung des Joly'schen K_2RuO_4 zu verwerfen, halte ich es doch aus obigen praktischen Gründen für besser, von dem Claus'schen K_2RuO_4 auszugehen, zumal da wir die Niederschläge nach einer noch zu beschreibenden Methode vom hartnäckig anhaftenden Alkali so ziemlich zu befreien im

stande waren, mithin also das Joly'sche Verfahren überflüssig wurde. Ich verwandte daher in der Folge nur Kaliumruthenat, das durch Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter hergestellt war.

Die Analysen wurden in der bei Rutheniumtetroxyd beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Betr. der Wasserbestimmung hege ich dieselben Bedenken wie bei den Reduktionsprodukten des Tetroxyds. Wir trockneten die Produkte über verschiedenen Trockenmitteln und erhitzten teils bis zur Gewichtskonstanz, teils begnügten wir uns mit einer einmaligen Erhitzungsdauer von ungefähr 20 Minuten auf 360° bis 400°.

Ehe ich nun die einzelnen Analysen anführe, möchte ich noch einen kurzen Überblick über das Verfahren bei der Darstellung und Behandlung der Oxydhydrate geben.

1. Produkte, die bei der Reduktion des Kaliumruthenats mittelst Alkohol entstehen.

Kaliumruthenat wird in Wasser gelöst und die Lösung durch Glaswolle filtriert, da schon Filtrierpapier zersetzend wirkt. Hat man sich überzeugt, dass die Flüssigkeit klar abläuft, so lässt man sie am besten sofort in Alkohol einfliessen, um eine Zersetzung des Kaliumruthenats an der Luft möglichst zu verhindern. Zur Reduktion genügen einige Tropfen Alkohol und die Reaktion verläuft, einmal eingeleitet, quantitativ. Der schwarze Niederschlag setzt sich auf dem Wasserbad ab und kann gut filtriert werden. Das Filtrat ist schwach schwarzgelb gefärbt, was wohl auf kolloidal gelöstes Oxyd zurückzuführen ist, denn von der eigentlichen Farbe des K_2RuO_4 ist nichts mehr zu bemerken.

Das so erhaltene Produkt ist selbstverständlich noch mit überschüssigem Alkali verunreinigt, das mit Wasser auch nach sehr langem Auswaschen nicht vollständig entfernt werden kann; eine Bestimmung des Alkalis nach der Reduktion im Wasserstoffstrom gestaltet sich wegen der geringen zur Verwendung kommenden Menge (es kann sich ja nur um Spuren anhaftenden Alkalis handeln) äusserst schwierig. Ich vernachlässigte daher bei dem ersten Versuch das Alkali ganz, wusch den Niederschlag nur einigemale mit heissem Wasser aus und führte dann die Analyse aus.

Bei dem zweiten Versuch brachte ich eine von F. Falko[1]) angegebene Methode in Anwendung, mit deren Hilfe es mir gelang, das Alkali aus Rutheniumniederschlägen fast vollständig zu entfernen. Zu diesem Zweck wird der Trichter, auf dem sich der Niederschlag befindet, abgesprengt und alsdann so in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gehängt, dass das Niveau der Flüssigkeit in Glas und Trichter gleich hoch ist, und nicht nach oben dringend das Filter vom Trichter loslöst. Wenn man täglich das Wasser erneuert, erhält man in ein bis acht Tagen einen praktisch alkalifreien Niederschlag.

Bei dem zweiten Versuch verfuhr ich also in dieser Weise und konnte mittelst Phenolphtalein den immer schwächer werdenden Gehalt des ablaufenden Waschwassers an Alkali konstatieren. Als sich nur noch eine kaum sichtbare Rosafärbung ergab, glaubte ich, das Auswaschen aufgeben zu können und liess den Niederschlag im Exsikkator trocknen. Allerdings konnte ich auch bei dem auf diese Weise gereinigten Produkt

---

1) Diss. Erlangen 1909.

Alkali noch mit grösster Schärfe, jedoch erst nach der Reduktion im Wasserstoffstrom nachweisen; es handelte sich aber zweifellos nur um Spuren. Da wir nun noch ein gänzlich von Alkali freies Produkt untersuchen wollten, neutralisierte ich bei den folgenden Versuchen die Flüssigkeit nach dem Ausfällen des Oxydes genau mittelst $n/_{100}$-Salzsäure und wusch nach Falko's Methode aus, bis sich mit Silbernitrat keine Trübung mehr ergab, was, da Kaliumchlorid von den Oxyden nicht so hartnäckig festgehalten wird, wie Alkalioxyd, bezw. -carbonat, vollständig gelang.

2. Produkte, die bei der Reduktion des Kaliumruthenats mittelst Salpetersäure entstehen.

Die klar filtrierte Lösung von Kaliumruthenat in Wasser wird unter Zuhilfenahme einer Bürette mit Salpetersäure neutralisiert. Die Reaktion verläuft anfangs ziemlich stürmisch unter Entwicklung von Stickoxyden und etwas Rutheniumtetroxyd, wovon man sich überzeugen kann, wenn man das Becherglas in der erwähnten Weise mit einem mit Talg bestrichenen Uhrglas bedeckt[1]). Der Talg färbt sich infolge Reduktion des entweichenden Rutheniumtetroxyds schwarz.

Die Reduktion vollzieht sich nicht wie bei Alkohol, einmal eingeleitet, quantitativ; eine vollständige Fällung wird nur bei vollkommener Neutralisation erreicht. Versetzt man mit überschüssiger Salpetersäure, so entsteht neben dem schwarzen Niederschlag ein stickstoffhaltiges Produkt und die Oxyde setzen sich nicht so gut ab, wie bei vollständiger Neutralisation, können jedoch leicht filtriert werden. Das Filtrat, im ersteren Fall ziemlich

1) Claus, J. prakt. Chem. **79**, 41.

hell und nur von kollodialen Oxyden etwas gelblich gefärbt, ist von bordeauxroter Farbe und hinterlässt beim Eimdampfen einen schmutzig rotvioletten Rückstand.

Will man sich jedoch die Mühe einer genauen Neutralisation nicht machen (die Operation ist sehr langwierig, weil, sobald die Flüssigkeit die rote Farbe verloren hat, nur mit Reagenspapier geprüft werden kann, ob wirklich Neutralisation eingetreten ist), so bleibt nichts anderes übrig, als den teilweise gefällten Niederschlag mittelst einer Zentrifuge vom überschüssigen Alkali und Alkaliruthenat zu trennen, denn das Kaliumruthenat würde beim Abgiessen durch ein Filter zu Oxyd reduziert werden, man erhielte also keinen nur durch Salpetersäure gefällten Niederschlag. Allerdings kann man auch bei noch so schnellem Arbeiten teilweise Reduktion an der Luft nie vollständig vermeiden.

Ausgewaschen wurde zuerst in der Zentrifuge, später bei vollkommener Neutralisation nach Falko's Methode. Am besten nimmt man hierbei doppelte oder dreifache Filter, da sich ein einfaches bei längerem Auswaschen als durchlässig erweist, und stellt das Becherglas auf ein Wasserbad. Geprüft wurde mit Diphenylamin und Schwefelsäure, in einigen Fällen auch mit Nitron.

Ich werde nun im Folgenden die Analysen, mit den entsprechenden Bemerkungen versehen, anführen, die die einzelnen Resultate erklären sollen, um am Schlusse einen Vergleich mit den Resultaten unsrer Vorgänger zu ziehen.

I. Alkoholfällung.

Versuch Nr.	Reaktion des Filtrats	Auswaschung	Trocken-mittel	Erhitzungsart	Angewandt gr Sbst.	Gef. gr Ru	Gef. % Ru	Gef. gr H_2O	Gef. % H_2O
1. a)	alkalisch	einige Male mit heissem Wasser	$CaCl_2$	einmal ungefähr 20 Minuten bei aufgesetztem Deckel.	0,0337	0,0224	66,47	0,0059	17,48
1. b)	„	mehrere Tage nach Falko	„	„	0,0322	0,0213	66,15	0,0055	17,03
2. a)	schwach alkalisch	„	„	„	0,0376	0,0250	66,49	0,0067	17,82
2. b)	„	„	„	„	0,0380	0.0250	65,79	0,0067	17,63
3.	neutral	„	„	einmal bei offenem Asbesthäuschen.	0,0910	0,0638	70,11	0,0116	12,75
4. a)	„	acht Tage nach Falko	H_2SO_4	bis zur Gewichtskonstanz im geschlossenen Asbesthäuschen.	0,0664	0,0415	62,50	0,0113	17,02
4. b)	„	„	„	„	0,0416	0,0265	63,70	0,0081	19,47

Es wurde noch eine dritte Rutheniumbestimmung des Oxydhydrats von Versuch 4 gemacht, um zu sehen, ob unter dem Erhitzen bis zu konstantem Gewicht das Resultat nicht gelitten hätte.

0,0679 gr Sbst.: 0,0428 gr = 63,03 %.

Es scheint sonach, wenigstens was die Rutheniumbestimmung anbelangt Versuch 4 b.) den richtigeren Wert zu repräsentieren.

(Siehe Tabelle II Seite 30.)

Da die beiden Rutheniumwerte von 6 a. und b. nicht übereinstimmten, wurde nochmals eine direkte Rutheniumbestimmung von derselben Substanz gemacht.

0,0200 gr Sbst.: 0,0134 gr = 67,00 % Ru.

6 b. ist also die richtigere Bestimmung.

Ein Versuch, bei dem ich Salpetersäure im Überschuss zugesetzt hatte, ergab ein negatives Resultat. Der theoretische Wert für $Ru(OH)_3$ beträgt 66,60 % Ru und 17,6 % Wasser; für $Ru_2O_5,2H_2O$ berechnen sich 63,68 % Ru und 11,27 % Wasser.

Aus den Bemerkungen, die ich jeder Analyse beifügte, sowie aus den angeführten Zahlenwerten geht erneut hervor, welche Schwierigkeiten bei der Analyse zu überwinden waren. Es gehört eine grosse Energie dazu, bei den sich manchmal geradezu widersprechenden Resultaten, den Mut nicht zu verlieren, ganz zu schweigen von den Explosionen, die uns oft 8 bis 14 Tage in der Arbeit zurückwarfen. Besonders hier empfand ich das Fehlen irgend welcher Angaben meiner Vorgänger über ihre Analysenmethoden recht unangenehm. Es blieb mir nichts übrig, als selbst erst alle Möglichkeiten auszuprobieren, was eine enorme Zeit in Anspruch nahm, denn bei den vielen Fehlanalysen verminderte sich mein Rutheniumvorrat sehr schnell und so war ich öfters

II. Salpetersäurefällung.

Versuch Nr.	Reaktion des Filtrats	Auswaschung	Trocken-mittel	Erhitzungsart	Ange-wandt gr Sbst.	Gef. gr Ru	Gef. % Ru	Gef. gr H_2O	Gef. % H_2O
1. a)	Alkalisch	Mit Centrifuge	$CaCl_2$	Einmal ungefähr 20 Minuten bei aufgesetztem Deckel.	0,0396	0,0287	71,72	0,0050	12,63
1. b)	„	„	„	„	0,0344	0,0249	72,38	0,0041	11,92
2. a)	Schwach alkalisch	Mit Centrifuge und nach Falko.	„	„	0,0156	0.0111	69,81	0,0040	25,64
2. b)	„	„	„	„	0,0159	0,0112	70,44	0,0041	25,79
3. a)	Neutral	Nach Falko	„	„	explodiert	—	—	—	—
3. b)	„	„	„	„	„	—	—	—	—
4	„	„	„	Einmal bei abgenommenen Deckel nach dem Erkalten nochmals bei aufgesetztem Deckel.	0,0501	0,0334	66,67	0,0087	17,36
5. a)	„	„ (8 Tage)	H_2SO_4	Wie bei 4 bis zur Gewichtskonstanz.	0,0890	0,0607	68,20	0,0149	16,74
5. b)	„	„ „	„	Zunächst bei abgenommenem Deckel, dann ohne erkalten zu lassen, bei aufgelegtem Deckel.	explodiert	—	—	—	—
6. a)	„	„ „	„	Wie bei 5a)	0,0740	0,0461	62,03	0,0124	16,76
6. b)	„	„ „	„	„	0,0450	0,0296	65,78	—	—

gezwungen, eine langwierige Regeneration meiner Rückstände vorzunehmen. Noch schwieriger scheint mir fast aus dem Gefundenen das Facit zu ziehen und, wenn ich es tue, so bin ich mir der Möglichkeit eines Irrtums vollkommen bewusst.

Ich kann nicht wie Ransohoff glattweg behaupten, dass überhaupt keine wohl definierten Verbindungen entstehen, habe ich doch des öfteren und zwar meist hintereinander sowohl bei Alkohol- als bei Salpetersäurefällung Resultate erhalten, die sich mit der Theorie vorzüglich decken. Allein auch der Ansicht von Claus und den französischen Forschern kann ich nicht vollkommen beistimmen und ich glaube, das Richtige getroffen zu haben mit der Annahme, dass Kaliumruthenat eine grosse Neigung zu besitzen scheint, bei der Reduktion in $Ru(OH)_3$ überzugehen, dass man jedoch je nach Umständen auch zu $Ru_2O_5{,}2H_2O$ gelangen kann, welches somit existiert, und dass oft Oxyde gebildet werden, die ein Gemisch der beiden darstellen. Ganz entschieden muss ich der jüngst publizierten Meinung eines Forschers[1]) entgegentreten, der die Bildung von $Ru(OH)_4$ aus Kaliumruthenat und Salpetersäure unter Entwicklung von Rutheniumtetroxyd für erwiesen hält. Denn einen auf $Ru(OH)_4$ (59,92% Ru) stimmenden Wert, auf den es nach dem Obengesagten allein ankommen kann, habe ich nie gefunden.

Vergleichen wir nun die den Analysen beigefügten Bemerkungen, so ergibt sich, dass die Wasserbestimmungen einfach illusorisch sind; sowohl die Bestimmungen der Alkohol- wie der Salpetersäurefällung zeigten bei einer und derselben Substanz so beträchtliche

1) N. A. Orlov, Chem. Ztg. **32,** (1908) 77.

Schwankungen, dass ich gezwungen war, Ruthenium nochmals direkt zu bestimmen. Eine Wasserbestimmung wird besser unterlassen, denn wenn auch nach allem angenommen werden muss, es genüge ein einmaliges Erhitzen auf 360° bis 400° im allgemeinen, um alles Wasser auszutreiben, so ist das doch nicht vollkommen gewiss, und nie ist man sicher, ein Versprühen bei noch so geringer Erhitzungsdauer im Kohlendioxydstrome gänzlich zu vermeiden. Auf diesen Punkt, wie auf die verschiedene Einwirkung der Trockenmittel glaube ich ja genügend bei den Reduktionsprodukten des Rutheniumtetroxyds eingegangen zu sein; nur einige Beispiele möchte ich herausgreifen:

Bei Versuch 4c der Alkoholfällung hatte die Substanz 8 bis 10 Tage über Chlorcalcium gestanden. Für die Analyse füllte ich sie in ein Schiffchen und stellte dasselbe in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator. Kurz nach dem Einstellen wog die Substanz mit Schiffchen: 16,4286 gr. Nachmittags des gleichen Tages 16,4282 gr, am folgenden Tag früh 16,4281 gr, und war bei der nächsten Wägung konstant.

Bei 6c der Salpetersäurefällung war es ähnlich: hier ergaben sich folgende 4 Zahlenwerte: 15,6381 gr, 15,6379 gr, 15,6378 gr, 15,6378 gr.

Die Substanz lufttrocken zu analysieren ging nicht an, weil die Oxyde Wasser anziehen. Es könnte höchstens Zweck haben, das Wasser im Kohlendioxydstrome auszutreiben und dann zu prüfen, ob den wasserfreien Oxyden die Zusammensetzung, Ru_2O_3 oder Ru_2O_5 oder RuO_2 zukommt.

Untersuchung von Ru_4O_9 und $RuO_2,5H_2O$ [1]).

Ein Oxyd Ru_4O_9 soll aus Joly und Debray's $Ru_2O_5,2H_2O$ entstehen, wenn dasselbe im Vacuum auf 360° erhitzt wird. Da wir $Ru_2O_5,2H_2O$ nur zufällig und nie ganz rein hatten erhalten können, kam für uns diese Darstellungsweise nicht in Betracht.

Eine zweite Methode beruht darauf, Rutheniumtetroxydlösung in einem langhalsigen Kolben zu erhitzen, so dass die Dämpfe zurückfliessen können. Bei 100° sollen glänzende schwarze Schuppen entstehen, die etwas weniger Sauerstoff enthalten und die Zusammensetzung $Ru_4O_9,2H_2O$ haben:

Ber. 74,28% Ru; Gef. 74,33; 74,32; 74,64; 74,65% Ru.

Ransohoff hat letzteren Versuch gemacht. Er erhitzte Rutheniumtetroxydlösung in einem bedeckten Becherglas auf 100° und fand, dass RuO_4 abdestilliert, während eine wasserklare Flüssigkeit zurückbleibt.

Ich glaubte infolgedessen bei der Kostbarkeit des Materials, das sowieso immer zu gering bemessen war, diesen Versuch übergehen zu können; als ich jedoch später die Originalabhandlung las, fand ich, dass Ransohoff's Versuch nicht richtig angeordnet war. Es muss ja beim Erhitzen eine Zersetzung eintreten, sobald man die Dämpfe am Austreten verhindert, was Ransohoff jedoch nicht getan hat. Es fragt sich nur, ob $Ru_4O_9,2H_2O$ entsteht. Leider konnte ich die nötigen Versuche nicht mehr machen, da wir bereits mit anderen Untersuchungen vollauf beschäftigt waren und überdies das Material fehlte. In diesem Punkt muss also die Entscheidung hinausgeschoben werden, wenn es auch

1) Vgl. hierzu Joly und Debray, J. B. **1888,** 672; Joly, Compt. rend. **106,** 328; C. B. **1889,** I, 743.

an und für sich schon schwer ist, an die Existenz eines derartig zusammengesetzten Produkts zu glauben.

Ru_4O_9 soll nach Joly auch noch, was ich beifügen möchte, bei 300° aus Nitrosoruthenioxyd Ru_2O_3, $(NO)_2$,$2H_2O$ entstehen. Bei 440° im Vacuum soll die Zersetzung explosiv werden und Rutheniumdioxyd zurückbleiben. Dieses Ru_2O_3, $(NO)_2$, $2H_2O$ entsteht aus Nitrosoruthenichlorid, $RuCl_3(NO),H_2O$, und Kalilauge bei Siedetemperatur und dieses wieder, wenn Ruthenichlorid mit einem Überschuss von Salpetersäure erhitzt wird. Nitrosoruthenioxyd hat Claus nach Joly für RuO_2,$5H_2O$ gehalten, also für ein Hydrat des Rutheniumdioxyds. Es ist nicht einzusehen, woher bei Claus's Darstellungsart Stickstoff kommen soll. Er gewinnt diesen Körper, nämlich aus Kaliumpentachlororutheneat durch Fällen mittels Kaliumcarbonat und Einengen der Flüssigkeit, weil in verdünnter Lösung kein Niederschlag entsteht. Beim Erhitzen soll dieses Oxyd verpuffen.

Auf Anraten von Herrn Prof. Dr. A. Gutbier untersuchte ich diesen Körper nicht, da er und Ransohoff schon zu der festen Überzeugung gelangt waren, dass diese Verbindung analysenrein nicht erhalten werden kann. Wer sich näher für sie interessiert, findet in der angegebenen Literatur ausführliche Beschreibung. RuO_2,$5H_2O$ ist das einzige Oxyd, bei dem Claus die Analysenmethode beschreibt, die jedoch für meine Untersuchungen, abgesehen von ihrer Umständlichkeit, wodurch ein genaues Resultat unmöglich gemacht wird, wegen der hygroskopischen Eigenschaften der Oxyde nicht anwendbar war. Als wichtig glaube ich hervorheben zu müssen, dass Claus, obwohl er genau stimmende Analysen dieser Verbindung anführt, nicht schreibt, ob er diese

Analysen von einer und derselben Substanz machte, oder ob er bei öfterer Wiederholung des Versuches die gleichen Resultate erhalten hat. Wie es scheint, ist das erstere der Fall, da er, wie gesagt, nur einen Versuch angibt. Berzelius soll dieses angebliche $RuO_2,5H_2O$ für IrO_3,xH_2O, also für eine Iridiumverbindung gehalten haben.

Untersuchungen über die Oxyde, die aus Ruthenichlorid oder -Bromid durch Alkali gefällt werden [1]).

Ruthenioxydhydrat, $Ru(OH)_3$, bildet sich nach Claus aus Kaliumruthenat und Säuren. Was davon zu halten ist, haben wir schon bei den Reduktionsprodukten des K_2RuO_4 festgelegt. Es soll auch gebildet werden, wenn das blaue Filtrat der aus Ruthenichlorid und Schwefelwasserstoff entstehenden Fällung mit Alkali versetzt wird. Dieses Filtrat hält man für eine Lösung des sonst unbekannten Rutheniumchlorürs. Hauptsächlich jedoch soll es aus Ruthenichlorid und ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder Natriumphosphat entstehen. Der Niederschlag muss gut ausgewaschen werden, da er hartnäckig Alkali zurückhält; in der Lösung bleibt noch etwas ungefälltes Metall zurück. Analysenbelege führt Claus für seine Behauptungen nicht an; Ransohoff, der die Versuche wiederholte, erhielt Resultate, die Claus' Ansichten bestätigen.

Er fand bei 2 Analysen: 18,00 und 18,09 % Wasser, sowie 66,27 und 66,75 % Ru, während sich 66,60 % Ru und 17,6 % H_2O berechnen.

---

1) Vgl. hierzu: Claus, J., prakt. Chem. **79**, 41; Ann. **59**, 236; Bull. acad. Pétersb. **1**, 97.

Er machte alsdann noch eine direkte Rutheniumbestimmung der wasserfreien Substanz und fand 80,86 und 81,32% Ru. Ber. für Ru_2O_3: 80,90% Ru.

Obwohl ich diese Resultate keineswegs anfechten will, glaube ich doch, dass Ransohoff für eine endgültige Entscheidung zu wenig Analysen gemacht hat. Aus seiner Schreibweise ist sogar anzunehmen, dass er die angegebenen Analysen von einer und derselben Substanz ausführte, die zufällig den theoretischen Ruthenium- und Wassergehalt besitzen konnte. Ich habe diese Versuche daher nochmals in ausgedehnterem Masse gemacht und bin zu anderer Ansicht gekommen wie meine Vorgänger.

Zu diesem Zweck reduzierte ich Rutheniumtetroxydlösung in der bekannten Weise mit Alkohol, versetzte die erhaltenen Oxyde mit Salzsäure und dampfte auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein. (Man lasse nicht ganz eindampfen, weil sich sonst basische Oxychloride bilden können, die in Wasser unlöslich sind.) Der Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst, filtriert und das schwach saure Filtrat mit verdünnter reiner Natronlauge versetzt, ungefähr berechnet für die den Versuch angeblich ausdrückende Formel:

$$RuCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Ru(OH)_3.$$

Es entstand ein schwarzer Niederschlag, der sich entgegen den Angaben Ransohoffs auf dem Wasserbad gut zusammenballte, während die umgebende Flüssigkeit vollkommen klar wurde, mühelos filtriert werden konnte und auch beim Auswaschen nicht im geringsten durchs Filter ging. Es beruhte dies nicht auf Zufall, denn ich habe die gleichen Erscheinungen bei allen angestellten Versuchen beobachtet. Ausgewaschen wurde bei den ersten Versuchen nach Ransohoff's Angabe mit ganz

verdünnter Salzsäure (1 : 1000) und hierauf noch mit destilliertem Wasser, um die Salzsäure zu vertreiben. Da jedoch das Alkali nach dem Verschwinden der sauren Reaktion wieder nachgewiesen werden konnte, kam ich zu der Überzeugung, dass auf diesem Weg ein an Alkali freies Produkt nur schwer zu erhalten sei. Ich wandte daher die oft erwähnte Methode an; bei dem letzten Versuch neutralisierte ich vorher genau mit Salzsäure und prüfte das ablaufende Waschwasser mit Silbernitrat. Getrocknet wurde teils über Chlorcalcium, teils über Schwefelsäure. Die Analysen wurden in der üblichen Weise ausgeführt:

1a. Mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, über freier Flamme erhitzt.

0,0587 gr Sbst.: 0,0092 gr = 15,67% H_2O, 0,0366 gr = 62,35% Ru.

1b. Genau wie a.

0,0477 gr Sbst.: 0,0119 gr = 24,95% H_2O, 0,0308 gr = 64,57% Ru.

1c. Alles wie bei a.

0,0406 gr Sbst.: 0,0248 gr = 61,08% Ru.

Die Analysen lassen, wenn wir von den Wasserbestimmungen absehen, vermuten, dass eine Substanz von der annähernden Zusammensetzung $Ru_2O_5,2\,H_2O$ (ber. 63,68% Ru) vorlag.

2a. Im Asbesthäuschen bei 360° erhitzt.

0,0369 gr Sbst.: 0,0079 gr = 21,41% H_2O, 0,0234 gr = 63,41% Ru.

2b. Alles wie bei IIa.

0,0422 gr Sbst.: 0,0094 gr = 22,27% H_2O, 0,0267 gr = 63,27% Ru.

Auch hier stimmt der Rutheniumwert auf $Ru_2O_5,2\,H_2O$. Wasser dagegen, für das sich 11,27% berechnen, war nicht in Einklang zu bringen.

3a. Nach Falco ausgewaschen, sonst nach 2a behandelt.

0,0487 gr Sbst.: 0,0085 gr = 17,45% H_2O, 0,0279 gr = 57,81% Ru.

3b. Alles wie 3a.

0,0595 gr Sbst.: 0,0105 gr = 17,65% H_2O, 0,0344 gr = 57,29% Ru.

Man sieht, dass sich der bei Versuch 3 gefundene Wasserwert mit dem theoretischen von $Ru(OH)_3$ (ber. 17,6%) ausgezeichnet deckt.

Leider kam das hier analysierte Oxyd mit Chlorwasserstoffdämpfen in Berührung, so dass sich etwas Ruthenichlorid gebildet hatte, was ich bei der Analyse mittelst Silbernitrat in einer Vorlage nachweisen konnte; es blieb mir daher nichts anderes übrig, als noch einen vierten Versuch zu machen, um zu sehen, ob nicht auch der Rutheniumgehalt mit $Ru(OH)_3$ in Übereinstimmung zu bringen wäre und die ersten zwei Versuche somit als falsch anzusehen seien.

4a. Auswaschung nach Falcos Methode 6 Tage bis zur schwachen Rosafärbung des Phenolphtaleins; Abwägung und Erhitzung wie bei 2a, auf 360° bis 400°.

0,0973 gr Sbst.: 0,0149 gr = 15,31% H_2O, 0,0636 gr = 65,37% Ru.

4b. Alles wie bei 4a.

0,0666 gr Sbst.: 0,0106 gr = 15,92% H_2O, 0,0439 gr = 65,92% Ru.

Die gefundenen Werte deckten sich also mit $Ru(OH)_3$ für das sich 66,05% Ru und 17,6% Wasser berechnen, nur annähernd. Immerhin war anzunehmen, dass wir die gesuchte Verbindung in Händen hatten und das doch nicht ganz entfernte Alkali diese kleinen Schwankungen verursache.

Wir warfen daher das ganze übrige Material in Wasser und wuschen nach dem Abfiltrieren nochmals einige Tage nach Falcos Methode aus. Getrocknet wurde dann über Schwefelsäure unter geringer Evacuirung. Eine nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator ausgeführte Analyse zeigte folgende Werte:

4c. Auswaschungs- und Erhitzungsart wie oben.

0,1703 gr Sbst.: 0,0375 gr = 22,02% H_2O, 0,1058 gr = 62,13% Ru.

Die Substanz war also noch nicht ganz trocken. Ich liess sie infolgedessen noch einige Tage trocknen und analysierte sie dann in drei Portionen, wobei die Oxyde sofort bei aufgesetztem Deckel in einem neu angefertigten Kästchen erhitzt wurden. Der Erfolg war der, dass in allen drei Fällen die Verpuffung der Substanz eintrat.

4 g. Erhitzung nur auf 90° unter den üblichen Vorsichtsmassregeln.

0,0815 gr Sbst.: 0,0157 gr = 19,26% H_2O, 0,0523 gr = 64,17% Ru.

Die Substanz, die ungefähr acht Tage im Schwefelsäureexsikkator gestanden hatte, war also immer noch nicht trocken. Denn der zuerst gefundene Wert von 65,9% Ruthenium war nicht erreicht worden. Es ist dies ein Beweis dafür, wie hartnäckig manche Oxyde die Feuchtigkeit festhalten, was mit dem nicht ganz auszuwaschenden Alkali zusammenhängen mag. Man hätte das Oxyd nun nochmals etwa acht Tage trocknen sollen, allein ich zog es vor, gleich noch einen ganz neuen Versuch anzustellen, in der Meinung, bei diesem Produkt den theoretischen Prozentgehalt doch vollkommen zu erreichen, wenn die Substanz endlich konstant getrocknet wäre.

5a. Auswaschung nach Falco 8 bis 10 Tage; getrocknet über H_2SO_4; Abwägung und Erhitzung unter den nötigen Vorsichtsmassregeln und bis zur Gewichtskonstanz.

0,0957 gr Sbst.: 0,0272 gr = 28,42% H_2O, 0,0552 gr = 57,68% Ru.

5b. Alles wie bei 5a.

0,0388 gr Sbst.: 0,0144 gr = 37,11% H_2O, 0,0234 gr = 60,31% Ru.

Diese beiden letzten Versuche, was das Trocknen und besonders das Erhitzen anbelangt, ganz nach Ransohoff's Vorschrift gemacht, ergaben die schlechtesten Resultate, die nicht einmal unter sich übereinstimmen.

Von einer ausschliesslichen Bildung von $Ru(OH)_3$ kann also nicht die Rede sein, denn wenn auch Versuch 1, bei dem die nötigen Vorsichtsmassregeln nicht angewandt wurden, und Versuch 5, bei dem zu lange erhitzt wurde, nicht als vollgültiger Beweis gelten können, so lieferte doch Versuch 4, bei dem meiner Ansicht nach die Bedingungen am günstigsten, nur ein schlechtes Resultat und 2 könnte unmöglich infolge der geringen Menge Alkali, die die Substanz noch enthielt, ein derartig falsches Ergebnis aufweisen, wenn wirklich $Ru(OH)_3$ vorlag. Es entstehen vielmehr meist Gemische von niederen Oxyden; es sei jedoch auch hier die Möglichkeit zugegeben, dass die Wasserbestimmungen die Resultate trübten.

Ruthenooxyd, Rutheneoxyd und Ruthenioxyd[1]).

Wir haben bis jetzt RuO_4, Ru_2O_7 RuO_3, $Ru_2O_5{,}2H_2O$, $Ru_4O_9{,}2H_2O$, $Ru(OH)_3$ und $RuO_2{,}5H_2O$, das Hydrat des Rutheneoxyds, einer eingehenderen Besprechung unterzogen; nunmehr wollen wir uns den Produkten zuwenden, die durch Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft oder im Sauerstoffstrome entstehen. Rutheneooxyd, RuO, entsteht nach Claus, wenn Rutheneochlorid mit Natriumcarbonat in Kohlendioxyd erhitzt wird. Da es nach Gutbier und Trenkners und Gutbier und Ransohoff's eingehenden Untersuchungen nicht möglich ist, Ruthenochlorid auf die von Claus angegebene Weise (Erhitzen von metallischem Ruthenium im

1) Vgl. hierzu: Debray und Joly, Compt. rend. **106**, 100; J. B. **1888**, 672; Claus, Ann. **59**, 236; Bull. Acad. Pétersb. **4**, 460; C. B. **1889** I, 743.

Chlorstrom) zu erhalten, dasselbe auch auf anderem Wege nicht gefasst werden kann, kam Ruthenooxyd als bestimmt nicht erhaltbar für mich nicht in Betracht. Wenn dasselbe existiert, so kann es nur sehr unbeständig sein, auch ein Hydroxyd des zweiwertigen Rutheniums ist nicht bekannt.

Ru_2O_3 (Ruthenioxyd) stellt Claus durch Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft dar; es sollen schnell 18% Sauerstoff aufgenommen werden, später schreitet die Oxydation langsam fort, bis die Farbe des gebildeten Oxyds schwarzblau ist und 23 bis 24% Sauerstoff aufgenommen sind. Nun berechnen sich für Ru_2O_3 allerdings 19,09%, eine Verbindung Ru_2O_3 scheint also von Claus höchstens als Zwischenprodukt erhalten worden zu sein. Debray und Joly stellen das Vorhandensein des Ru_2O_3 rundweg in Abrede. Weil sie jedoch Ruthenium nicht an der Luft, sondern in einem Sauerstoffstrom erhitzten, Claus's Versuchsanordnung also vollständig ignorierten, unternahm es A. Gutbier mit Ransohoff, das Verhalten von metallischem Ruthenium beim Glühen an der Luft einer eingehenden Prüfung zu unterziehen; sie fanden, dass bei andauerndem Glühen rund 27% Sauerstoff aufgenommen werden und von da an die Oxydation nicht mehr weiter schreitet. Ru_2O_3 konnten sie also auf diese Weise ebenso wenig erhalten, wie RuO_2. Da nun Debray und Joly Rutheneoxyd durch Glühen im Sauerstoffstrome erhalten haben, glaubte ich, die Aufnahmefähigkeit des Rutheniums beim Glühen im Sauerstoffstrom einer neuen eingehenden Untersuchung unterziehen zu sollen, zumal da Ransohoff keine Analysenbelege für seine Behauptung, RuO_2 lasse sich beim Glühen von Ruthenium im Sauerstoffstrom erhalten, angibt und Ru_2O_3 trotz eingehender Versuche

nur aus dem Ruthenioxydhydrat durch Austreiben des Wassers erhalten hat.

Bevor wir jedoch auf unsere Versuche eingehen, schicke ich einiges über Rutheneoxyd, das zuerst von Fremy 1855 beim Erhitzen von metallischem Ruthenium vor dem Lötrohr erhalten wurde, voraus. Claus stellte es durch Glühen von Ruthenisulfat an der Luft dar und fand einen Rutheniumgehalt von 76,5% (ber. 76,07% Ru). Ich wiederholte diesen Versuch mit etwas schlechterem Erfolg, worauf wir später zurückkommen werden.

Nach Joly und Debray entsteht Rutheneoxyd beim Erhitzen von $Ru_4O_9,2H_2O$ im Vacuum oder von Rutheniumtetroxyd auf 107°, wobei sich dasselbe unter Explosion zersetzt (siehe bei RuO_4 und Ru_4O_9). Auch aus Nitrosoruthenioxyd soll RuO_2 entstehen, worauf wir ebenfalls schon bei Ru_4O_9 hingewiesen haben.

Während bei all diesen Versuchen Rutheneoxyd nur amorph erhalten werden konnte, stellten es Deville und Debray zum erstenmale krystallinisch dar. Auf diese Versuche, die eine Reihe für RuO_2 interessante Einzelheiten enthalten, muss näher eingegangen werden.

Die beiden Forscher erhitzten Ruthenium im Sauerstoffstrome zunächst in einer Muffel bei Rotglut und beobachteten eine Sauerstoffaufnahme nach 1 Stunde von 16,62%, nach 3 Stunden von 20,18%, nach 4 Stunden von 20,91%, nach 5 Stunden von 21,28%; von da ab wurde nur sehr langsam Sauerstoff weiter absorbiert. Rutheneoxyd erfordert eine Sauerstoffaufnahme von 23,93%. Erhitzten sie Ruthenium in einer Glasröhre, so wurden bald grössere, bald kleinere Mengen Sauerstoff, als die vorhergehenden gefunden, ohne dass Rutheneoxyd erreicht worden wäre. Wenn Ruthenium

jedoch in einem Achatmörser fein gepulvert im Sauerstoffstrom einige Stunden zur Weissglut erhitzt wurde, so ging es in eine indigoblaue Masse über, deren Zusammensetzung wenig von RuO_2 abwich. (Gef. 76,81, ber. 76,07% Ruthenium.) Das von Claus erhaltene Ruthenioxyd soll also nicht entstehen.

Beim Erhitzen in einer Porzellanröhre auf eine Temperatur, die den Schmelzpunkt des Silbers übersteigt, wurde die ganze Masse krystallinisch, ein Teil sublimierte an die Wände des Rohres und an die zu diesem Zweck hineingebrachten Porzellanstücke. Bei Beschleunigung des Gasstromes konnten sie den Geruch von Rutheniumtetroxyd wahrnehmen und dasselbe in einer gekühlten Vorlage verdichten. Oberhalb 1000° entsteht also aus Ruthenium direkt Überrutheniumsäure. Neben dem Rutheneoxyd hatte sich an den Porzellanstücken ein anderer amorpher Niederschlag festgesetzt, der sich bei niedrigerer Temperatur gebildet hatte, jedoch zu gering war, als dass er hätte analysiert werden können. Sie hielten denselben für ein Dissoziationsprodukt des Rutheniumtetroxyds und für sauerstoffreicher als Rutheneoxyd. Rutheniumtetroxyd, das sich bei 1000° aus Ruthenium und Sauerstoff bildete, zersetzte sich bei niedrigerer Temperatur wieder, bei 500° in Rutheneoxyd und Sauerstoff, unterhalb dieser Temperatur in Sauerstoff und die erwähnte amorphe Verbindung. Umgekehrt konnten sie die Bildung von RuO_4 beim Erhitzen von RuO_2 auf 1000° nachweisen. Eine Verbindung mit einem Sauerstoffgehalt, wie er für RuO oder Ru_2O_3 erforderlich ist, konnten sie bei allen ihren Versuchen nicht erhalten. Sie führen also die Entstehung von Rutheneoxyd auf die Bildung von RuO_4 und Zersetzung desselben, mithin auf Dissoziationserscheinungen zurück.

Wir probierten auf einem anderen Wege zum Rutheneoxyd zu gelangen. Metallisches Ruthenium wurde in einem Rosetiegel unter Einleiten von getrocknetem Sauerstoff über dem Gebläse erhitzt, wobei der Tiegel in einer durchlochten Asbestplatte stand, um die reduzierenden Flammengase abzuhalten. Das Glühprodukt war nach zweimaligem Erhitzen von je 15 Minuten konstant und hatte beim Verreiben stahlblaue Farbe, die Analysen wurden in der üblichen Weise ausgeführt.

Ia. 0,1690 gr Sbst.: 0,1313 gr = 77,69% Ru.
b. 0,1076 gr Sbst.: 0,0838 gr = 77,88% Ru.

Für RuO_2 berechnet sich 76,07%, für Ru_2O_3 80,91% Ru. Es war also weder das eine, noch das andere Produkt erhalten worden.

Bei einer Wiederholung des Versuches musste der Tiegel 7mal geglüht werden, bis Gewichtskonstanz eintrat. Die Erhitzungsdauer war jedesmal ungefähr 20 bis 30 Minuten.

Gewicht des Tiegels nach der ersten Erhitzung: 12,1863
" " " " " zweiten " 12,1975
" " " " " dritten " 12,2004
" " " " " vierten " 12,2022
" " " " " fünften " 12,2043
" " " " " sechsten " 12,2053
" " " " " siebenten " konstant.

Die Analysen ergaben:

a) 0,3844 gr Sbst.: 0,3052 gr = 79,40% Ru.
b) 0,5919 gr Sbst.: 0,4680 gr = 79,08% Ru.

Der Rutheniumgehalt neigte also mehr der Formel Ru_2O_3 zu. Von der Annahme ausgehend, dass sich eventl. gebildetes RuO_2 während des Erhitzens wieder zersetzte und Gewichtskonstanz bei den vorhergehenden beiden Versuchen nur durch Zufall erreicht worden sei,

erhitzten wir in der Folge nur zweimal je 20 bis 30 Minuten und verrieben nach der erstmaligen Erhitzung die Substanz sorgfältig im Achatmörser.

0,3510 gr Sbst.: 0,2825 gr = 80,48% Ru.

Berechnet für Ru_2O_3 80,91% Ru, mithin Unterschied: 0,43%.

Wir hatten also auf diese Weise ein Produkt erhalten, das wenig von der Zusammensetzung des Ruthenioxyds abwich. Der Versuch wurde sofort in ähnlicher Weise wiederholt und es wurde probiert, ob mit zweimaligem Glühen Gewichtskonstanz zu erzielen sei. Leider war dies nicht der Fall.

0,2992 gr Sbst.: 0,2447 gr = 81,55% Ru.

Differenz mit der Theorie: 0,64%.

Wieder war ein so ziemlich auf die Formel Ru_2O_3 stimmendes Produkt erhalten worden. Der Mittelwert aus beiden Versuchen deckt sich mit dem theoretischen bis auf 0,1%. Da also beim Glühen im Rosetiegel die Temperatur zu hoch schien, um RuO_2 zu erhalten, suchten wir durch Erhitzen von metallischem Ruthenium in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase befand, zum Ziele zu gelangen.

Gewicht des Schiffchens nach dem 1. Erhitzen: 3,7193
" " " " " 2. " 3,7214
" " " " " 3. " 3,7229
" " " " " 4. " 3,7285
" " " " " 5. " 3,7286.

Nach der fünften Erhitzung war somit Gewichtskonstanz eingetreten. Das metallische Ruthenium vorher im Wasserstoffstrom aus Oxyden reduziert, erglühte in der heissen Sauerstoffatmosphäre schon nach einigen Augenblicken und verwandelte sich in ein Pulver von schöner stahlblauer Farbe.

0,2439 gr Sbst.: 0,1973 gr = 80,90% Ru.

Ber. für Ru_2O_3 80,91% Ru.

Der gefundene Wert deckt sich mit dem theoretischen vollkommen. Bei dem zweiten Versuch verrieben wir nach der Vorschrift von Joly und Debray die Substanz nach dem jedesmaligem Glühen im Achatmörser, prüften jedoch nicht auf Gewichtskonstanz, sondern setzten das Erhitzen 3 Tage fort.

0,1232 gr Sbst.: 0,0971 gr = 78,81% Ru.

Für Rutheniumdioxyd wären 76,07% erforderlich. Es ergab sich somit ein Unterschied von 2,84%.

Wir kamen also auf Grund unserer Analysen zu der Überzeugung, dass sich Ru_2O_3 durch Glühen von Ruthenium im Sauerstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz bei nicht zu hoher Temperatur wohl erhalten lasse, und dass man bei andauerndem Glühen und immer wiederholtem Zerreiben schliesslich doch zum RuO_2 gelange. Letztere Behauptung kann allerdings nur durch die Tatsache gestützt werden, dass bei dem diesbezüglichen Versuche die höchste Sauerstoffaufnahme erreicht wurde, wenn wir von dem ersten Versuch absehen, der ganz aus dem Rahmen der anderen herausfällt. Bei ihm scheint das Glühen zufällig in einem günstigen Moment unterbrochen worden zu sein. Konnten wir durch Erhitzen von Ruthenium im Sauerstoffstrom mit unseren Mitteln nicht zu dem Rutheneoxyd gelangen, so erhielten wir dasselbe doch auf die von Claus beschriebene Weise aus dem Ruthenisulfat ($Ru(SO_4)_2$).

Zu diesem Zweck wurden die Reduktionsprodukte des Rutheniumtetroxyds mit Alkohol in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure nach Möglichkeit zu verjagen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und in das schwach saure Filtrat alsdann Schwefelwasserstoff unter mässigem Druck ein-

geleitet. Den entstehenden schwarzen Niederschlag wusch ich auf dem Filter mit Wasser aus, liess ihn im Exsikkator trocknen und oxydierte das trockene Produkt mit rauchender Salpetersäure zum Sulfat, dem die Formel $Ru(SO_4)_2$ zugeschrieben wird. Die Oxydation ist vorsichtig auszuführen, denn die Reaktion verläuft sehr stürmisch unter Umherschleudern der einzelnen Teilchen. Das Sulfat, das braungelb aussieht und sehr hygroskopisch ist, wurde bei 100° im Luftbad getrocknet. Es bläht sich hierbei zu einer hellbraunen Masse auf und kann leicht mit dem Spatel aus der Schale entfernt werden. Lässt man es jedoch an der Luft, oder auch nur in einem Exsikkator, der nicht vollkommen luftdicht schliesst, stehen, so wird es wieder pappig und schmierig und kann nur schwer mit dem Spatel aufgenommen werden. Erwähnen möchte ich, dass sich der Sulfidniederschlag beim Trocknen stark zusammensetzt, ein Vorgang, der mir auch bei den Rutheniumoxydniederschlägen oft begegnete, so dass die anfangs sehr voluminös aussehende Masse bedeutend verringert erscheint. Das so gewonnene Sulfat wurde in doppelten Platintiegeln an der Luft erhitzt und zwar bis zur Gewichtskonstanz, um ein Kriterium für die gänzliche Umsetzung des Sulfates in Dioxyd zu besitzen. Das gebildete Produkt sah grünlich-schwarz aus und hatte einen bläulichen Schimmer, beim Verreiben erschien es stahlblau.

Die Analyse, ausgeführt im Wasserstoffstrom, ergab folgendes Resultat.

0,0307 gr Sbst.: 0,0236 gr = 76,87% Ru.

Ber. für RuO_2: 76,07% Ru.

Man muss hierbei in Betracht ziehen, dass ein Unterschied von 0,8% bei der geringen Menge verwandter

Substanz nicht zu gross ist, zumal da die Niederschläge nie ganz rein erhalten werden können.

Wenn wir nun noch einmal die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Oxyde des Rutheniums zusammenfassen wollen, so sind dies kurz folgende: Mit Sicherheit darstellen lassen sich Ru_2O_3, RuO_2, RuO_4, RuO_3 und Ru_2O_7. Letztere beide jedoch nur in Form ihrer Salze.

Ru_2O_5,2 H_2O, $Ru(OH)_4$ und besonders $Ru(OH)_3$ existieren aller Wahrscheinlichkeit nach, jedoch hindern sie ihre Entstehung immer gegenseitig und man ist bei ihrer Isolierung auf den Zufall angewiesen. Für $Ru_4O_9 2H_2O$ endlich bleibt die Frage offen; Ransohoff hat sich bei seiner Versuchsanordnung geirrt.

RuO und RuO_2,5 H_2O können überhaupt nicht isoliert werden, ihre Existenz ist stark in Zweifel zu ziehen.

Durch angestellte Versuche ist erwiesen, dass es sich bei allen untersuchten Oxydhydraten nicht um Superoxyde handelte.

Über Hexahalogenorutheneate.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen von H. Zwicker über die Bildung von Hexahalogenoruthenaten.

H. Zwicker hat in seiner Dissertation gezeigt, dass Pentahalogenorutheniate organischer Ammoniumverbindungen nicht, Hexahalogenorutheneate dagegen mit grösster Leichtigkeit zu erhalten sind, wenn man die Lösung des Ruthenihalogenids und die des organischen Ammoniumhalogenids bei Gegenwart von Chlor oder Brom mit einander reagieren lässt.

Die Darstellung der weiter unten mit wenigen Worten beschriebenen Verbindungen erfolgten nach den beiden Methoden, die H. Zwicker angegeben hat, und die allgemeinen Eigenschaften der Präparate entsprechen vollkommen denjenigen der von meinem Vorgänger erhaltenen Halogenosalze.

Zur Charakterisierung der von mir neu gewonnenen Produkte genügen daher, unter Hinweis auf die Dissertation von H. Zwicker, die folgenden kurzen Angaben.

I. Triaethylammoniumhexachlororutheneat,

$[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2RuCl_6$.

Das Salz kristallisiert langsam aus der Lösung der Komponenten in Form grosser, schwarzroter breiter Platten aus.

0,1400 gr Sbst.: 0,0275 gr Ru. — 0,1681 gr Sbst.: 0,0335 gr Ru.
$C_{12}H_{32}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 19,61. Gef. Ru 19,64, 19,93.

II. Triaethylammoniumhexabromorutheneat,

$[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2\ RuBr_6$.

Die Verbindung wurde trotz mehrfacher Versuche nur in so geringen Mengen erhalten, dass eine Analyse unmöglich war. Es lagen schwarze, ziemlich grosse Platten vor.

III. Isopropylammoniumhexachlororutheneat,

$[C_3H_7 \cdot NH_3]_2RuCl_6$.

Bildet glitzernde, dunkelgrünlichbraune, gezackte Spiesse und Nadeln; eine zweite Kristallisation lieferte schwarze, verfilzte Nädelchen.

0,0263 gr Sbst.: 0,0062 gr Ru. — 0,0286 gr Sbst.: 0,0066 gr Ru.

$C_6H_{10}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 23,40. Gef. Ru 23,57, 23,08.

IV. Isopropylammoniumhexabromorutheneat,

$[C_3H_7 \cdot NH_3]_2RuBr_6$.

Erhalten wurden dunkelblauschwarze zarte Nadeln.

0,0987 gr Sbst.: 0,0143 gr Ru.

$C_6H_{20}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 14,49. Gef. Ru 14,49.

V. Butylammoniumhexachlororutheneat,

$[C_4H_9 \cdot NH_3]_2RuCl_6$.

Stellt dunkelgrünlichbraune, breite und glitzernde Nadeln und Spiesse dar.

0,0409 gr Sbst.: 0,0091 gr Ru.

$C_8H_{24}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 21,98. Gef. Ru 22,25.

VI. Butylammoniumhexabromorutheneat,

$[C_4H_9 \cdot NH_3]_2RuBr_6$.

Wurde in Gestalt glänzender, tiefblauschwarz gefärbter, zarter Nadeln gewonnen.

0,1065 gr Sbst.: 0,0144 gr Ru. — 0,0776 gr Sbst.: 0,0109 gr Ru.

$C_8H_{24}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 13,93. Gef. Ru 13,53, 14,05.

VII. Benzylammoniumhexachlororutheneat,

$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2RuCl_6$.

Kristallisiert in grünstichig braunen, feinen und glitzernden Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,0725 gr Sbst.: 0,0136 gr Ru.

$C_{14}H_{20}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 19,16. Gef. Ru 18,76.

VIII. Benzylammoniumhexabromorutheneat,

$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2RuBr_6$.

Scheidet sich in Gestalt schwarzer zarter, verfilzter Nädelchen ab.

0,0636 gr Sbst.: 0,0084 gr Ru.

$C_{14}H_{20}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 12,76. Gef. Ru 13,20.

IX. Pyridiniumhexachlororutheneat, $[C_5H_5 \cdot NH]_2RuCl_6$.

Wurde nur schwierig in Form sehr kleiner, brauner Nadeln erhalten.

0,1118 gr Sbst.: 0,0233 gr Ru.

$C_{10}H_{12}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 21,43. Gef. Ru 20,84.

X. Pyridiniumhexabromorutheneat, $[C_5H_5N \cdot H_2]RuBr_6$.

Bildet hellblauschwarz gefärbte, kleine Nädelchen.

0,0995 gr Sbst.: 0,0132 gr Ru.

$C_{10}H_{12}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 13,71. Gef. Ru 13,27.

XI. α-Picoliniumhexachlororutheneat, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2RuCl_6$.

Scheidet sich in bronceglänzenden, kleinen, seidenglänzenden Blättchen ab.

0,1168 gr Sbst.: 0,0225 gr Ru. — 0,0836 gr Sbst.: 0,0161 gr Ru.

$C_{12}H_{16}N_2RuCl_6$. Ber. Ru 20,23. Gef. Ru 19,26, 19,27.

XII. α-Picoliniumhexabromorutheneat,

$[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2RuBr_6$.

Wurde in prächtig glitzernden, blauschwarzen Nadeln gewonnen.

0,1050 gr Sbst.: 0,0145 gr Ru.

$C_{12}H_{16}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 13,22. Gef. Ru 13,81.

Lebenslauf.

Ich, Georg Adolf Leuchs, prot. Konfession, bayerischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 5. August 1884 zu Nürnberg, als Sohn des Fabrikbesitzers Georg Johann Leuchs und seiner Ehefrau Franziska Leuchs, geb. Meiser. Ich besuchte das humanistische „Alte Gymnasium“ zu Nürnberg das ich nach abgelegter Reifeprüfung 1904 verliess, um mich an den Universitäten München, Leipzig und Erlangen dem Studium der Chemie zu widmen. An letzterer Universität beschäftigte ich mich nach bestandenem Verbandsexamen mit vorliegender Arbeit.